

特許庁長官 署名

	第一国の国名	第一国の出願日	出願番号
優先権	イギリス国	1977年1月2日	1485/71号
主張		19 年 月 日	号
		19 年 月 日	号

② 特願昭 47-5163

⑪ 特開昭 47-27876

④ 公開昭 47.(1972) 1030 (全 5 頁)

審査請求 無

(Y 2,000)

特 許 願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

特許庁長官 殿

昭和 47 年 1 月 0 日

⑬ 日本国特許庁

## ⑬ 公開特許公報

1. 発明の名称

化学反応の方法ならびにアクリロニトリルの製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 16

3. 発 明 者

居 所 ソビエト連邦シベリア、アカデムゴロドク、  
ノボシビルスク 72、オウリツア  
氏 名 ベーボドスカゴ 2 (ほか 2 名)  
ミカイル、ガブリロビッチ、スリンコ

4. 特許出願人

(1) 住 所 ソビエト連邦シベリア、アカデムゴロドク、  
ノボシビルスク 72、オウリツア  
氏 名 ベーボドスカゴ 2

氏 名 ミカイル、ガブリロビッチ、スリンコ

代表者

田 所 ソビエト連邦

5. 代 理 人

所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング 331

氏 名 (3114) 井理士 浅村 成久 (ほか 3 名)

明 細 書

1. 発明の名称

化学反応の方法ならびにアクリロニトリルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 熱交換手段と充填物とのある反応器内で炭酸流動化により化学反応を行う方法であつて、使用される充填物が堅い針金のコイル状物 (Winding) であり、その実質部容積が操作条件下にある炭酸によつて占められる容積の 2 ないし 12 多であり、また反応器を通るガス状成分の移動速度が炭酸の流動化された粒子の同伴速度の 0.25 ないし 0.95 倍である、化学反応を行う方法。

(2) コイル状物の容積が、操作条件下にある炭酸によつて占められる容積の 5 ないし 10 多である上記第 1 項の方法。

(3) 反応器を通るガス状成分の移動速度が、炭酸の流動化された粒子の同伴速度の 0.40 ないし 0.90 倍である上記第 1 項の方法。

(4) コイル状物の針金の太さが少なくとも 0.4 ミリ

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7148 41  
7228 43  
6417 43  
6529 43  
6656 43  
6656 43  
6430 43  
7221 41

130X33  
16 B682  
16 C61  
16 B632.1  
16 B521  
16 B52  
16 B123.12  
14 F111

である上記第 1 項の方法。

(5) コイル状物の一巻きの流動化された炭酸粒子の寸法の少なくとも 20 倍である間隔だけ互いに離れている上記第 1 項の方法。

(6) コイル状物の直径と長さとは、熱交換手段の壁を隔てる最低の間隔にわたつて少なくとも二つのコイル状物を互いに接しておくことができるようなものである上記第 1 項の方法。

(7) コイル状物の形状が、相互の絡み合いが無視可能であるようなものである上記第 1 項の方法。

(8) コイル状物の一巻きの形が円、卵形あるいは多角形である上記第 1 項の方法。

(9) 熱交換手段と充填物との入つた反応器内でプロピレン、アンモニアおよび炭酸から炭酸流動化によりアクリロニトリルを製造する方法であつて、使用される充填物が堅い針金のコイル状物

(Winding) であり、その実質部容積が操作条件下にある炭酸によつて占められる容積の 2 ないし 12 多であり、また反応器を通るガス状成分の移動速度が炭酸の流動化された粒子の同伴速度の

0.25ないし0.95倍である、アクリロニトリルの製造方法。

04 コイル状物の容積が、操作条件下にある触媒によつて占められる容積の3ないし10多である上記第9項の方法。

05 反応器を通るガス状成分の移動速度が、触媒の流動化された粒子の同伴速度の0.40ないし0.90倍である上記第9項の方法。

06 コイル状物の針金の太さが少くとも0.4ミリである上記第9項の方法。

07 コイル状物の一巻きが、流動化された触媒粒子の寸法の少くとも20倍である間隔だけ互いに離れている上記第9項の方法。

08 コイル状物の直径と長さとの、熱交換手段の壁を隔てる最底の間隔にわたつて少くとも二つのコイル状物を互いに張しておくことができるようなものである上記第9項の方法。

09 コイル状物の形状が相互の絡み合いが無視可能であるようなものである上記第9項の方法。

00 コイル状物の一巻きの形が円、卵形あるいは

## 3

が提案されているのは上記の理由による。しかしこのやり方はしばしば不十分であることがしばしば見出されている。なぜならば他の因子は理論的な値に対して触媒の活性ならびに選択性をかなり低下するからであり、理論値は化学量論によつて期待されるであろうものでなく、より正確には熱と物質との移動にかかわるすべての障害のない理想的な条件下で得られる理論的なデータから期待されるであろうものを意味するものと理解される。この活性ならびに選択性の低下は、他にも因子はあるが、触媒床の稀薄相と濃密相との間の不十分な物質交換により、触媒床内に不均一性のあることにより、また寸法の増大したガス気泡の形成ならびに台層により遮蔽される。例えば「迂回」(by-passing)および「逆混合」の名称で知られる現象もまた障害となる。「迂回」は反応体が触媒槽内にあまりにも急速に流入することに関連する活性低下の原因となる。「逆混合」の場合、反応器の入口から出口へと正順に移動する代りに、生成物が逆方向に戻り、その結果予期したより長

## 特開昭47-27876 (2)

多角形である上記第9項の方法。

## 3 発明の詳細な説明

本発明は流動化床内で化学反応を実施する方法に関する。

ガス相にある反応体が、触媒的特性を通常有する微粉砕された固体物質の流動化床と接触されるガス/固体の不均一相において化学反応を実施するため、流動化技術が、特に触媒の存在下で成功性に用いられることが知られている。流動化という便利のために、この技術は化学製品製造業特に石油工業において広く用いられる。

しかし、反応熱を精確に除去するという微妙な問題のため、当該の反応が著しく発熱性である場合、この技術を実施するのに、時には重大な困難が伴う。事実、しばしば非常にせまい範囲をなす最適な限界内に温度を保つことは非常に困難であることが判っており、最適な結果を得ることは温度を精確に保つことにかかっている。反応によつて発生する熱を除去するのを助成することをまさに目的として反応槽内に冷却手段を設備すること

## 4

い滞留時間をもち、反応体および特に反応生成物の分解が幾分増大し、従つてそれに対応して選択性が低下するという必然的結果を生む。このため、流動化床は格子、水平の、垂直のあるいは斜めの棒あるいは管、邪魔板および他の充填物例えばラシヒリング、ベルルサドル等を有すべきことが提案されてきた。これらの種々の手段は流動触媒の結果を向上させるが、さらに改良の余地がある。

従つて化学反応の場合流動触媒法に対する改良を行うのが本発明の目的である。

本発明に従うに、流動化より特定の熱交換手段と充填物との入つた反応器内での接触的流動化により化学反応を行う方法であつてしかも使用される充填物が堅固な針金のコイル状物であり、その実質部の容積が操作条件下で触媒によつて占められる容積の2ないし12多、望ましくは3ないし10多であること、および反応器を通過するガス状成分の移動速度が、流動化された触媒粒子の同伴速度の0.25ないし0.95、望ましくは0.40ないし0.90であることを特徴とする方法

が提供される。

本発明に従つて用いられる強固な針金のコイル状物は、不活性でありあるいはガス状反応体に関して触媒的活性のある物質からなる。この物質は流動化触媒粒子により惹起される摩蝕と反応条件例えば温度ならびに圧力との双方に耐えるように選択された物質でなければならない。従つて特定の反応ならびにまた反応の行なわれる条件に適合されねばならず；例えばガラス、陶磁器材料および不活性なあるいは触媒的活性のある金属および金属合金が用いられてよい。

充填物として従来用いられる細い針金の格子とは対照的に、本発明に従つて用いられる剛性層は、それが反応器内に積み上げられる時著しい変形を行なわないように、強固な針金例えば少くとも0.4ミリの直径をもつものからなる。

本発明に従つて用いられるコイル状物はその一巻きの間を触媒粒子が自由に通過するのを可能ならしめるよう、流動化触媒粒子の寸法の少くとも

あるいは不規則的に積み重ねられてよく、唯一つの必要事項はコイル状物の容積が既に述べたことと操作条件下の触媒の容積の2ないし12倍、望ましくは3ないし10倍を占めるべきである。

物質の有効熱交換係数が高いように、本発明に従つて用いられるコイル状物の入った反応器内での触媒粒子の流動化は、触媒の流動化粒子の向伴速度の0.25ないし0.95、望ましくは0.4ないし0.9倍の移動速度をガス状成分に与えることにより実施されるべきである。

本発明に従つて提案される手段は、流動化触媒粒子と熱交換手段との間の軸方向ならびに半径方向の熱交換を低減することなく、「逆混合」を著しく減少する。さらにまた流動化床の均一性は著しく改良され、また反応器内のガス循環の擾乱は著しく減少される。

本発明の方法は工業的規模で用いられる。この方法の提供する利点には、反応のために用いられる反応体の転化率の改良ならびに所望の反応生成物についての効率の改良のみならず、反応器内

#### 特開昭47-27876 (3)

20倍である間隔だけ一巻きが互いに離れている。他方所与の寸法の反応器については、コイル状物の寸法つまり直径と長さとは、熱交換手段の層との間の最短の間隔において少くとも二つのコイル状物が互いに接して置かれるようなものであるべきである。加えてコイル状物の形状は互いに喰い込むことが無視可能に少くあるいは不可能でさえあるようなものでなければならない。コイル状物の一巻きの形状は例えば円、卵型、あるいは多角形であつてよい。

本発明の方法で用いられる流動化触媒は流動化床で通常用いられる粒子寸法を有してよい。最適の結果を得るためには、触媒粒子の粒径の範囲はできるだけ狭くなければならない。

熱交換手段は液状あるいはガス状の熱交換媒体が通過する管あるいは管束から通常のごとく構成されてよい。これらの数および空間的配置は当該の反応の発熱性あるいは放熱性に依存する。

本発明で用いられるコイル状物は、操作条件下で触媒のために確保される反応器の帯内に規則的

で可能な高いガス線速度による反応器の生産率の増加もある。さらに本発明のコイル状物については、パイロットの規模あるいは工業的規模において操業される反応器についてパラメーターを、実験室的反応器を出発点として計算することは一層容易であるが、このことは現在知られている技術にて行うことは困難である。

本発明の方法の以下の例はプロピレンとアンモニアとからアクリロニトリルを合成することに関する。しかし本発明の方法はより広汎な範囲を有した流動化床で実施せられるすべての反応例えばナフタレンの無水フタル酸への；ベンゼンの無水マレイン酸への；エチレンおよびプロピレンの対応する酸化物への；エチレンおよびプロピレンへのそれぞれアクロレインおよびメタアクロレインへのあるいはそれぞれアクリル酸またはメタアクリル酸への；およびイソブテンのアンモニアとのメタアクリロニトリルへの接触酸化およびその他；飽和炭化水素のオレフィンまたはポリオレフィンへの接触脱水素；および塩酸の酸化による塩素の

製造およびその他に原則的に適用可能である。

例1および例2における試験のために用いられる炭酸脱水化反応器は厚さ3ミリのステンレス鋼の薄板からできる。この反応器は直径300ミリと高さそれぞれ1メートル、1メートルおよび1.5メートルとを有する（底部から頂部に向つて）連続した三つの円筒部からなる。

二つの底部の部分のいずれにおいても、外部ケーシング（底部における40ミリ/44ミリの直径と中間部における42ミリ/48ミリの直径とを有する）と、直径6ミリ/10ミリの管からなる内部の中央通路とを包含する3方向冷却器により冷却が行なわれる。これらの部分はすべてステンレス鋼である。すべての冷却管は長さ1メートルであり、計量ポンプにより蒸留水が供給される。ガスは反応器の各段において焼結ステンレス銅板により分配される。

の中和ならびに中性のガスの水中への吸収により行なわれる。

触媒はベルギー特許第622,025号の例6に従つてつくられる。この触媒は鉄およびアンチモン塩のアンモニアでの沈殿により得られ、 $\text{Fe}/\text{Sb}$ の原子比は1.67/1である。触媒は40ないし150ミクロンの粒子寸法を有する。

例 1

上記に述べた反応器内で四つの試験が行なわれた；

- (a) 充填物なしで；
- (b) 直径3ミリの千鳥に配置されて機械的にざん孔された小孔を有する厚さ1ミリのステンレス銅板からそれぞれができていた邪魔板を設けて。これらの邪魔板は冷却管上に配列されかつ点燃線により固定される。これらの間隔はそれらの数によつて変化する。
- (c) 一巻きの直径を40ミリとしてまた一巻きの間隔を10ミリとしていて、~~2~~2ミリのステンレス銅板でつくられる本発明による長さ70ミ

特開昭47-27876 (4)

ガスは頂部に備えられた外部サイフロンに

よつて塵埃が存在しない。しかも集められた触媒の粒子は底部すなわち焼結分配器の下方に、スタンドパイプを過つて再循環される。

供給混合物はプロピレン、アンモニアおよび水と圧縮機により供給される空気とからなる。

反応生成物の分離は従来の冷却技術、凝縮で

りのコイル状物を用いて。これらのコイル状物を反応器内に不規則的に高さ175センチに積み重ねる。

- (d) 上記の(b)型の邪魔板の間に配置された(c)型のコイル状物を用いることからなる混成系を用いて。

ガス状反応体の毎時の全流量80立方メートル（標準状態）についての滞留時間4秒を得るために、上記に述べたアンチモン-鉄触媒89リットルを導入する。これらの条件下においてこの混合物の線速度は31.4センチ/秒である。触媒の同伴速度は使用される粒子寸法について約70センチ/秒である。反応器に供給されるガス混合物は容積多て表わされた以下の割合の成分を含む： $\text{C}_3\text{H}_6$ ： $\text{NH}_3$ ： $\text{H}_2\text{O}$ ：空気＝6：7：10：77。コイル状物の実質の容積は操作条件下の触媒の容積の5.5倍を占める。

触媒床の温度は各場合につき450℃である。

以下の表は得られる成果に対して異つた充填物系により与えられる効果を示す：

試 験	表		
	アクリロニトリル 効 率	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 転 化 率	生 成 量
(a) 充填物なしの床	4.0	6.0	5.1
(b) 邪魔板 7 枚	5.0	7.9	6.4
" 10 枚	5.3	8.0	6.8
" 14 枚	5.4	8.8	6.9
(c) コイル状物	6.0	9.3	76.5
(d) 邪魔板 5 枚と コイル状物	5.7	8.6	7.3

$$\text{アクリロニトリル効率} = \frac{\text{得られるアクリロニトリルのモル数}}{\text{導入されるプロペンのモル数}} \times 100$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 転化率} = \frac{\text{転化されるプロペンのモル数}}{\text{導入されるプロペンのモル数}} \times 100$$

$$\text{比 率} = \frac{\text{反応 1 リットルにつき 毎時生成するアクリロニトリルのグラム数}}{\text{}} \times 100$$

上記の表は、本発明に従つて用いられるコイル状物を用いる時（試験 c）、コイル状物なしで

#### 6. 添付書類の目録

(1) 願 書 本	1 冊	(4) 委託状等の別文	各 1 通 添て補充致します
(2) 明 細 書	1 冊	(5) 優先権証明書及その別文	各 1 通 添て補充致します
(3) 図 面	1 冊	(6)	1 冊 添て補充致します

#### 7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

#### (2) 出 願 人

(2) 住 所 ベルギー国サン・ヤン・レ・ブリユッセル、  
シロ・セ・ド・シャルル・ロワ  
氏 名 ユー・セー・ペ、ソシエテ、アノニム  
国 籍 ベルギー国

#### (3) 代 理 人

居 所 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号  
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1  
電 話 (211) 3 6 5 1 (代表)

氏 名 (6669) 弁 理 士 浅 村 皓  
関 所 関 所  
氏 名 (6133) 弁 理 士 和 田 義 寛  
関 所 関 所  
氏 名 (6772) 弁 理 士 西 立 人

#### 特開昭47-27876 (5)

(試験 a)、邪魔板を用いて（試験 b）あるいは邪魔板とコイル状物とを組合わせて用いて（試験 c）得られるよりも良い結果が得られる。

#### 例 2

反応の投入量を 56.5 リットル、毎時の全流量を 90 立方メートル（標準状態）（滞留時間 2.26 秒、線速度 35.4 センチ/秒）とし、コイル状物の実質部の容積を操作条件下の反応の容積の 5.6 倍とし、また C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O : 空気の容積比が 6 : 7.5 : 10 : 76.5 であるガス状混合物を用いた他の条件は例 1 に依るものとし以下の結果を 455℃ で得た：

アクリロニトリル効率 : 6.6 %  
C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 転化率 : 9.5 %  
生成量 : 14.6

この例は、本発明に従う方法により、滞留時間をかなり減少することが可能であり、従つて生成量をかなり増加し、しかも効率と転化率とをより良くすることが可能になることを示す。

昭 5210.31 行

## 特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 47 年特許願第 47-57876 号 (特開昭 47-57876 号 昭和 47 年 11 月 30 日 発行公開特許公報 47-57876 号掲載) については特許法第17条の2による補正があったので下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
7148 41	137633
7248 43	16 0122
1417 43	16 061
1429 43	16 0632.1
1141 43	16 0421
1146 43	16 042
1430 43	16 0100.12
7221 41	14 F111

## 手続補正書

昭和 52 年 7 月 27 日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和 47 年特許願第 57876 号

## 2. 発明の名称

化学反応の方法ならびにアクリロニトリルの製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏 名

ミカイル、ガブリエリツナ、スリンコ

(名 称)

(他 1 名)

## 4. 代 理 人

氏 名

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビルディング331  
電話 (211) 3651 (代 表)

氏 名

(6669) 浅 村 隆

## 5. 補正命令の日付

昭和 52 年 7 月 27 日

## 6. 補正により増加する発明の数

14

## 7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄  
発明の詳細な説明の欄

## 8. 補正の内容

別紙のとおり

## 9. 添付書類の目録

同時に審査請求書を提出しております

- (1) 特許請求の範囲の欄を別紙の如く訂正する。
- (2) 明細書、第5頁、第2行の「しばしば」を削除する。
- (3) 同、第6頁、第19行の「0.95」の次に「倍」を加入する。
- (4) 同、第6頁、第20行の「0.90」の次に「倍」を加入する。
- (5) 同、第6頁、第14行の「コイル状物」の次に「(winding)」を加入する。
- (6) 同、第7頁、第14行の「削り屑」を「コイル状物」に訂正する。
- (7) 同、第9頁、第12行の「手段」の次に「の」を加入する。
- (8) 同、第9頁、第17行の「本発明は」を「本発明の」に訂正する。
- (9) 同、第10頁、第6行の「このことは」を「このことを」に訂正する。
- (10) 同、第11頁、第4行の「できる」を「できている」に訂正する。
- (11) 同、第11頁、第8行の「二つの低部の

部分」を「低部の二つの部分」に訂正する。

02 同、第11頁、第2行の「存在しない」を「存在しない。」に訂正する。

03 同、第12頁、第5行の「ab/Pe」を「Sb/Pe」に訂正する。

04 同、第12頁、第12行の「直径3ミリの」を削除する。

05 同、第12頁、第13行の「小孔」の前に「直径3ミリの」を加入する。

06 同、第12頁、第19行の「としていて」を「として」に訂正する。

07 同、第14頁、下より4行の「比率」を「生成量」に訂正する。

08 同、第15頁、末行以下に次の文を加入する。  
「なお、本発明は次の実施態様を包含する。

(1) コイル状物の容積が、操作条件下にある状態によつて占められる容積の3ないし10倍である特許請求の範囲第1項の方法。

(2) 反応器を通るガス状成分の移動速度が、状態の流動化された粒子の同伴速度の0.40

昭 52 10.31 新

ないし0.900倍である特許請求の範囲第1項の方法。

(3) コイル状物の針金の太さが少くとも0.4ミリである特許請求の範囲第1項の方法。

(4) コイル状物の一巻きが、流動化された触媒粒子の寸法の少くとも20倍である間隔だけ互いに離れている特許請求の範囲第1項の方法。

(5) コイル状物の直径と長さとは、熱交換手段の壁を隔てる最低の間隔にわたって少くとも二つのコイル状物を互いに接しておくことができるようなものである特許請求の範囲第1項の方法。

(6) コイル状物の形状が、相互の絡み合いが無視可能であるようなものである上記第1項の方法。

(7) コイル状物の一巻きの形が円、卵形あるいは多角形である特許請求の範囲第1項の方法。

(8) コイル状物の容積が、操作条件下にある

触媒によつて占められる容積の3ないし10%である特許請求の範囲第2項の方法。

(9) 反応器を通るガス状成分の移動速度が、触媒の流動化された粒子の同伴速度の0.40ないし0.90倍である特許請求の範囲第2項の方法。

(10) コイル状物の針金の太さが少くとも0.4ミリである特許請求の範囲第2項の方法。

(11) コイル状物の一巻きが、流動化された触媒粒子の寸法の少くとも20倍である間隔だけ互いに離れている特許請求の範囲第2項の方法。

(12) コイル状物の直径と長さとは、熱交換手段の壁を隔てる最低の間隔にわたって少くとも二つのコイル状物を互いに接しておくことができるようなものである特許請求の範囲第2項の方法。

(13) コイル状物の形状が相互の絡み合いが無視可能であるようなものである特許請求の範囲第2項の方法。

(14) コイル状物の一巻きの形が円、卵形あるいは多角形である特許請求の範囲第2項の方法。』

(特許請求の範囲第2項～第8項および第10項～第16項を削除する)

## 2. 特許請求の範囲

(1) 熱交換手段と充填物とのある反応器内で接触流動化により化学反応を行う方法であつて、使用される充填物が堅い針金のコイル状物であり、その実質部容積が操作条件下にある触媒によつて占められる容積の2ないし1/2%であり、また反応器を通るガス状成分の移動速度が触媒の流動化された粒子の同伴速度の0.25ないし0.95倍である、化学反応を行う方法。

(2) 熱交換手段と充填物との入った反応器内でプロピレン、アンモニアおよび酸素から接触流動化によりアクリロニトリルを製造する方法であつて、使用される充填物が堅い針金のコイル状物であり、その実質部容積が操作条件下にある触媒によつて占められる容積の2ないし1/2%であり、また反応器を通るガス状成分の移動速度が触媒の流動化された粒子の同伴速度の0.25ないし0.95倍である、アクリロニトリ

昭 52.10.31 発行

の製造方法。